Beiträge

zur

chemischen Kenntnis der Granatgruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Karl Hermann Schnerr

aus Nürnberg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1894.

Beiträge

zur

chemischen Kenntnis der Granatgruppe.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Karl Hermann Schnerr

aus Nürnberg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0164

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität zu München auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Groth ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem verehrten Lehrer für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse den wärmsten Dank auszusprechen; desgleichen Herrn Privatdocent Dr. Weinschenk für die jederzeit gern erteilten Ratschläge und die Überlassung des Materials.

Einleitung.

Unter den verschiedenen isomorphen Gruppen, die in der Reihe der Silikate eine gewisse Bedeutung erreichen, ist eine der hervorragendsten die Granatgruppe. Am ausgeprägtesten ist gerade bei den hierzuzählenden Mineralien ein inniger Zusammenhang zwischen dem chemischen Bestand und dem Vorkommen in der Natur, ein Zusammenhang, welcher allerdings bis jetzt in nicht gerade sehr übersichtlicher Weise hervorgehoben wurde, was wohl auf unsere immerhin lückenhafte Kenntnis der chemischen Verhältnisse bestimmt charakterisierter Vorkommnisse beruht. Im allgemeinen ist es gerade bei einem so häufig und unter so mannigfachen paragenetischen Verhältnissen auftretenden Mineral, von welchem oft auf sehr beschränktem Raume die verschiedenartigsten Ausbildungsformen neben einander beobachtet werden können, von besonderem Werte, wenn die Probe, welche der chemischen Analyse unterzogen werden soll, in mineralogischer und geologischer Beziehung sicher festgesellt ist.

Wenn man die Zusammenstellung der Analysenresultate, die Hintze[1]) von den Mineralien der Granatgruppe gibt, überblickt, so findet man bald, dass nur in wenigen Fällen obige Forderung vollständig erfüllt ist, und dass die chemische Untersuchung in den weit-

1) Hintze, Handbuch der Mineralogie Band I.

aus meisten Fällen nicht Hand in Hand ging mit einer genauen Charakterisierung der Art des Auftretens, beziehungsweise der Paragenesis des betreffenden Minerals. Für die meisten chemischen Untersuchungen lag eben nur Material vor, welches nur an Handstücken, resp. an den Proben selbst, die später zur Analyse verwendet wurden, untersucht werden konnte, ohne dass zugleich eine entsprechende eingehende Beobachtung im Felde die Art des Vorkommens klarlegte und über die Weise ihrer Entstehung einiges Licht verbreitete.

Von den in den Centralalpen, speciell in deren östlichem Teile, vorkommenden Granatmineralien ist in dieser Beziehung eigentlich nur über den Eisenthongranat, den sogenannten Almandin, Genaueres bekannt, was sich leicht dadurch erklärt, dass dieses Mineral in massenhaften oft ausserordentlich grossen Krystallen einen charakteristischen Gemengteil einer grossen Anzahl krystallinischer Schiefer bildet, aus welchen es technisch gewonnen wird, und das Rohmaterial der Tyroler Granatindustrie bildet. Dagegen sind über eine ganze Anzahl von Granatvorkommnissen derselben Lokalitäten, welche aber sowohl durch die Art und Weise ihres Vorkommens, wie ihrer Ausbildung ganz bedeutend von dem stets in eingewachsenen Krystallen sich findenden Almandin abweichen, nur ganz ungenügende Notizen veröffentlicht worden[1]).

In der vorliegenden Arbeit wurden nun eine Anzahl von Vorkommnissen dieser letzteren Gruppe der quantitativen chemischen Analyse unterzogen, um durch Zusammenstellung der genau bekannten geologischen Verhältnisse derselben mit den Resultaten der Analysen die Möglichkeit einer näheren Unterscheidung der verschieden ausgebildeten Vorkommnisse von Granat

1) Weinschenk, Über Serpentine aus den östl. Centralalpen. 1891. — Hintze, Handbuch der Mineralogie Band I.

zu finden. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde in den letzten Jahren von Herrn Dr. Weinschenk auf einer Anzahl von Exkursionen gesammelt, welche die geologische Erforschung der betreffenden Gebiete zum Zwecke hatten, und wobei die paragenetischen und chemisch-geologischen Verhältnisse und die Bedeutung der betreffenden Mineralien genau studiert wurden. Die Resultate dieser geologischen Untersuchungen werden in zusammenhängender Weise von Herrn Dr. Weinschenk später publiziert werden, hier sollen vor allem die chemischen Verhältnisse dieser Granatmineralien genauer aus einander gesetzt werden.

Bei der Ausführung der Analysen machte sich nun das Bedürfnis fühlbar, von dem sonst üblichen Gang der quantitativen Bestimmungen der Silikate etwas abzuweichen. Besonders galt dies bei der für die richtige Erkenntnis der Konstitution eisenhaltiger Mineralien doch so überaus wichtigen genauen Ermittlung des Gehaltes von Eisenoxydul neben Oxyd. Da die bis jetzt in der analytischen Chemie gebräuchlichen Methoden zu diesen eben erwähnten Bestimmungen teils mehr, teils weniger erhebliche Mängel aufweisen, so war es mein Bestreben, einerseits diese Methoden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die hier in Betracht kommenden Fälle vergleichend zu prüfen, andererseits, falls sich ungünstige Resultate ergeben sollten, Versuche anzustellen, ob nicht ein Verfahren gefunden werden könnte, welches die oben erwähnten bis jetzt gebräuchlichen Methoden unter gewissen Umständen mit Vorteil zu ersetzen im Stande sei. Ehe ich daher auf die speciellen für die einzelnen Granaten gefundenen Resultate eingehe, möchte ich im folgenden ersten Teile dieser Arbeit die analytischen Methoden mit besonderer Berücksichtigung der oben erwähnten Frage besprechen und meine diesbezüglichen Untersuchungen anführen.

I.

Allgemeiner analytischer Teil.

Bei der Ausführung der Analysen gelangten im allgemeinen je vier verschiedene Mengen der aufs feinste gepulverten Substanz in Verwendung, und zwar je eine zur Bestimmung der bei Glühhitze flüchtigen Bestandteile, eine weitere zu der im wesentlichen nach den üblichen Methoden vorgenommenen Trennung und Abscheidung der Kieselsäure, der Thonerde, des Eisenoxydes, Kalks und Mangans. In einer dritten und vierten Portion des Minerals wurde der Eisenoxydul- resp. Oxydgehalt ermittelt. Soweit wie irgend möglich wurde in Platin- beziehungsweise Silbergefässen gearbeitet. Der **Glühverlust** wurde durch den Gewichtsunterschied gefunden, den etwa ein halbes Gramm des Minerals vor und nach zweistündigem Erhitzen zur dunklen Rotglut im Porzellantiegel ergaben. Steigerung der Temperatur und länger andauerndes Erhitzen schien mir nicht statthaft, da in diesem Falle, wie ich mich überzeugte, eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft durch das vorhandene Eisenoxydul erfolgte.

Zur Bestimmung der **Kieselsäure** und der **Basen** wurde die Substanz mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen und aus der durch geringe Mengen von Mangan stets grünlich gefärbten Schmelze durch wiederholtes Behandeln mit starker Salzsäure und Eindampfen

die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden. Das Filtrat wurde von neuem zur Trockne verdampft und die noch zurückgebliebenen Spuren von Kieselsäure nach dem Abfiltrieren mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Glühen und Wägen wurde unter Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure mit Flusssäure behandelt und schliesslich SiO_2 aus dem Gewichtsunterschiede bestimmt.

Die von der Fluorierung restierenden Mengen der Metalloxyde wurden nach dem Aufschliessen mit $KHSO_4$ mit dem Filtrate der Kieselsäure vereinigt, und diese Lösung, welche das gesamte Eisen als Oxyd, die Thonerde, den Kalk und das Mangan enthielt, zunächst bei Siedetemperatur mit frisch über Ätzkalk destilliertem, also kohlensäurefreiem Ammoniak im geringen Überschusse versetzt, einige Zeit nahe am Sieden erhalten und hierauf die letzten Spuren von freiem Ammoniak mit einigen Tropfen Essigsäure beseitigt. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde ohne Anwendung der Saugpumpe rasch abfiltriert, hierauf in Salzsäure gelöst, von neuem mit Ammoniak gefällt und alsdann die abermals durch Salzsäure bewirkte Lösung tropfenweise in heisse, frisch aus Metall bereitete Natronlauge eingetragen. Das ausgeschiedene Ferrihydroxyd wurde nach dem Abfiltrieren und entsprechendem Auswaschen durch erneutes Lösen in Salzsäure, sowie nochmaliges Fällen durch Ammoniak von den letzten Verunreinigungen befreit, und schliesslich durch Glühen bei Luftzutritt als Fe_2O_3 bestimmt. Auf seine Reinheit wurde dasselbe alsdann noch geprüft durch Reduktion mittelst Zink und Salzsäure zu Oxydulsalz und nachherige Titration mit Permanganat unter Zugabe von Manganosalz.

Aus der mit den gesamten Waschwässern des Eisenhydroxydes vereinigten alkalischen Lösung des Aluminiumhydroxydes wurde dieses nach dem Ansäuern mit

HCl durch Ammoniak, nachdem dessen zugegebener geringer Überschuss auf die oben angegebene Weise durch Essigsäurezusatz beseitigt worden war, ausgefällt und hierauf, nachdem durch mehrmaliges erneutes Wiederauflösen in HCl und Ausfällen mit Ammoniak die anhaftenden Spuren von Alkali beseitigt worden waren, durch länger andauerndes Glühen vor dem Gebläse in **Al_2O_3** übergeführt. Nach dem Wägen wurde dieses durch Aufschliessen mit $KHSO_4$ auf Reinheit geprüft und eventuell vorhandene minimale Mengen von SiO_2 resp. CaO in Abrechnung gebracht.

Zur Trennung der stets sehr geringen Mengen **Mangan** vom **Kalk** wendete ich folgendes Verfahren an: Das Filtrat von dem abgeschiedenen Eisen- und Thonerdehydroxyd nebst den verschiedenen Waschwässern wurde eingeengt und in der Siedehitze durch Ammoniumoxalat der Kalk ausgefällt. Ein Teil des Mangans wird hierbei als Oxalat mit niedergerissen, der restierende Teil ist als Ammoniumdoppelsalz noch in Lösung, aus welcher er nach dem Erkalten durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd und mehrtägiges Durchleiten von Luft abgeschieden wurde. Dieser wurde im Verein mit den oben erhaltenen Oxalatniederschlägen auf einem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht, alsdann in conc. HCl gelöst und mittelst Brom und Ammoniak die Ausfällung des Mangans bewirkt, das von neuem nach dem Abfiltrieren in HCl gelöst und durch Na_2CO_3 als Karbonat abgeschieden, schliesslich durch Glühen in **Mn_3O_4** übergeführt wurde. Aus dem Filtrate des Mangans wurde endlich der Kalk in gewöhnlicher Weise als Oxalat gefällt und auf bekannte Art in **CaO** übergeführt.

Bestimmung des Eisenoxydul- u. Oxydgehaltes.

Das Eisen beteiligt sich wie in vielen Mineralien, so auch bei den hier in Betracht kommenden Granaten am Aufbau des Moleküls sowohl in der zwei- wie drei-

wertigen Form. Der eben beschriebene Gang der Analyse gestattet eine Bestimmung dieser beiden Oxydationsstufen nebeneinander nicht; es sind hierzu besondere Trennungen nötig, die allerdings wegen der leichten Sauerstoffaufnahme des Oxyduls mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft sind. Die analytische Chemie verfügt nur über wenige Verfahren, welche geeignet sind, diesen Schwierigkeiten mit Erfolg zu begegnen. Diesen Verfahren, denen allen das Eine gemeinsam ist, dass in ihnen nur die Bestimmung des Oxyduls eine direkte ist, während der Gehalt an Oxyd durch Berechnung gefunden wird, haften indessen teils mehr, teils weniger erhebliche Mängel an, welche deren Verwendung erschweren, namentlich wenn es sich um Trennung von sehr kleinen Mengen des einen Oxydes gegenüber grösseren des anderen in schwer aufschliessbaren Mineralien handelt. So ist selbst die am meisten in Anwendung kommende Methode nach Mitscherlich — Aufschliessen des Minerals mit verdünnter H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohre — nicht einwandfrei; dieselbe erfuhr erst in neuerer Zeit wieder von verschiedenen Seiten her eine weniger günstige Beurteilung[1]). Da auch die übrigen Methoden in ihrer Ausführung einige Unannehmlichkeiten mit sich bringen, zum Teil Arbeiten in complicierteren Apparaten oder kostspieligen Platingefässen verlangen, so suchte ich nach einem Verfahren, welches einerseits bei Einfachheit in Bezug auf Apparat und Manipulation ein möglichst genaues Resultat erzielt, andererseits eine Ergänzung insofern bietet, als die nach den bisherigen Methoden gebräuchliche Eisenoxydberechnung in eine direkte Bestimmung umgewandelt wird. Ich glaube unter Benützung einer bekannten Reaktion, die längst zu einer titrimetrischen Bestimmung der Ferriverbindungen benützt wird, und entsprechender

1) Haefke, Die Konstitution der Hornblende. Heidelberg. Inaug.-Disser. 1893.

Abänderung des betreffenden Verfahrens eine Methode gefunden zu haben, welche obigen Anforderungen entspricht, und, soweit mir bekannt, in der Mineralchemie in dieser Form zur Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander noch keine Anwendung gefunden hat.

Bevor ich indessen auf dieses Verfahren und die damit erzielten Resultate des Näheren eingehe, sei es mir gestattet, da ich im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung des öfteren darauf zurückkommen muss, einiges vorauszuschicken über die Bestimmungsmethoden sowohl der Ferro- wie Ferriverbindungen im einzelnen, sowie über die Trennung der beiden Oxydationsstufen von einander. Da für den Mineralanalytiker bei Bestimmungen von Eisenoxydul lediglich die bekannte Marguerite'sche Methode in Betracht kommt, deren Vorzüge nicht weiter hervorgehoben zu werden brauchen, sei hier nur über die Verfahren, welche die quantitative Analyse des Eisenoxydes gestatten, einiges erwähnt, wobei wir uns auf eine Betrachtung der volumetrischen Methoden beschränken können, da die gewichtsanalytischen zu bekannt sind, als dass es hier nötig wäre, des Näheren auf diese einzugehen.

Sehen wir von dem neuerdings von Morath[1]) angegebenen Verfahren zur Bestimmung von Eisenoxyd ab, das auf der Bildung von unlöslichem Berlinerblau aus Ferrisalz und Ferrocyankalium, welch letzteres als Titresubstanz neben Rhodankalium als Indikator angewandt wird, beruht, so sind sämtliche Titriermethoden der Ferrisalze auf deren Reduktionsfähigkeit zu Oxydulsalz begründet, wobei eben aus dem Verbrauch der Reduktionssubstanz der Gehalt an Oxyd ermittelt wird. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen also nur hinsichtlich der Natur, des zur Verwendung

1) Ztschr. Anorg. Chemie I. 211.

kommenden reduzierenden Agens. So wird beim Verfahren nach Fresenius[1]) die Reduktion mit mehr als der theoretisch nötigen Menge von Zinnchlorür bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt und dessen zugegegebener Überschuss mit Jodlösung zurückgemessen. Mit Natriumthiosulfat reduzieren Scherer beziehungsweise Kremer und Landolt.[2]) Die Methode von Oudemans[3]), die so viele Kritiken und Antikritiken hervorgerufen, ist nur eine Abänderung des eben erwähnten Verfahrens. Auf die Reduktion der Ferriverbindungen durch Jodwasserstoff gründete Duflos seine Methode, die, von Mohr[4]) vervollkommt, heute die gebräuchlichste aller titrimetrischen Eisenoxydbestimmungen ist.

Nicht sehr zahlreich sind die Methoden, welche es ermöglichen Oxydul neben Oxyd zu bestimmen. Die gewichtsanalytische Trennung mittelst Baryumkarbonat ist umständlich, erfordert rasches Arbeiten und bietet kaum genaue Resultate. Dagegen bietet bei einfach zusammengesetzten Verbindungen folgendes Verfahren gute Ergebnisse: Bestimmung des Gesamteisengehaltes in der Wägungsform als Oxyd einerseits, sowie anderseits in einer zweiten Menge Reduktion mittelst Wasserstoff im Glührohr und Wägung des entstandenen Wassers. Ein bekanntes und oft angewandtes Verfahren ist ferner: man bestimmt in einer Lösung des Minerals, die unter Abschluss der Luft erfolgte, das Oxydul, und in einem zweiten Teil der Substanz, nachdem das vorhandene Oxyd mittelst nascierenden Wasserstoffs reduziert worden, den gesamten Eisengehalt durch Titration mit Permanganatlösung.

---

1) Ztschr. Analyt. Chemie I. 26.
2) Ztschr. Analyt. Chemie I. 214.
3) Ztschr. Analyt. Chemie I. 129. IX. 342.
4) Anal. Chem. und Pharm. 113. 257.

Die gebräuchlichste Methode zur Trennung des Eisenoxyduls vom Oxyd in schwer zersetzbaren Mineralien, speciell in Silikaten, rührt her, wie schon erwähnt, von Mitscherlich.[1]) Nach dieser wurden auch in der vorliegenden Arbeit die Oxydulbestimmungen in sämtlichen Granaten vorgenommen. Zum Aufschliessen der aufs feinste gepulverten Substanz verwendete ich ein Gemisch von 3 Volumteilen conc. H_2SO_4 und 2 Volumteilen H_2O unter Zugabe einiger Krystalle von Ammoniumsulfat. Die in dem Rohre befindliche Luft wurde vor dem Zerschmelzen derselben vollständig durch CO_2 verdrängt. Die eisenreicheren Granatvarietäten waren, nachdem sie etwa 4 Stunden lang einer Temperatur von 200—220° C. ausgesetzt worden waren, vollständig aufgeschlossen; diejenigen, in welchen die Thonerde vorwaltete, verlangten ein 5—6stündiges Erhitzen. Nach dem Erkalten wurde mit Permanganat titriert. Soweit Material vorhanden war, wurden stets mehrere solcher Bestimmungen ausgeführt. Von Vorteil scheint mir der Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ zu sein, der beim Ausspülen der Röhre, sowie während Ausführung der Titration die Oxydation des gebildeten Ferrosulfates durch den Sauerstoff der Luft etwas verzögert.

Das Aufschliessen mit Flusssäure, wie es behufs Bestimmung der Alkalien in Silikaten Verwendung findet, eignet sich auch zur Oxydulbestimmung, wenn dafür Sorge getragen wird, dass die Zersetzung bei Luftabschluss erfolgt. So arbeiteten Wilbur und Whittlesey[2]) mit Fluorwasserstoffgas, das sie aus Kryolith und Salzsäure entwickelten, in verkitteten Bleigefässen. Mit einem Gemisch von Flusssäure und conc. H_2SO_4 bewirken Pebal und Dölter[3]) die Aufschliessung im CO_2-strom. Wegen der Einwirkung der Flusssäure auf

1) Journ. prakt. Chem. **81**. 108, **83**. 455.
2) Ztschr. Analyt. Chem. X. 98.
3) Min. und petr. Mitteil. 1877. 281. 1880. 100.

Glas verlangt diese Methode die Verwendung von Platingefässen. Die Resultate, die P. Jannasch[1]) mit einer eigens konstruierten Platinröhre erzielte, sind zwar sehr genaue, indessen macht eben dieses Arbeiten in Platin, sowie die sehr erhebliche Abnützung desselben, die Versuche sehr kostspielig, weshalb in neuester Zeit ein anderer Apparat, dessen Beschreibung Haefke in der oben citierten Arbeit über die Konstitution der Hornblende gibt, im Jannasch'schen Laboratorium Verwendung findet. In der vorliegenden Arbeit wurden auch nach dieser Methode von mir in einer Anzahl Granaten Oxydulbestimmungen ausgeführt, und zwar mit einem Apparat, der im Prinzip mit dem oben erwähnten von Jannasch übereinstimmt, aber in seiner äusseren Form wesentlich abweicht. Die Substanz nebst der zu ihrer Zersetzung nötigen Menge von Flusssäure und Schwefelsäure befand sich in einem sehr geräumigen Platinschiffchen, das in eine starkwandige, etwa 70 cm lange Glasröhre eingeschoben wurde, die an einem Ende ziemlich verjüngt war, am andern dagegen mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in luftdichter Verbindung stand. Die Glasröhre war in ihrem mittleren Teil von einem kupfernen Luftbad umgeben. Nachdem durch die gereinigte und getrocknete Kohlensäure alle Luft aus dem Apparat verdrängt worden war, wurde durch längeres Erhitzen des Luftbades auf 150° C. unter andauerndem Überleiten von CO_2 die Aufschliessung des Minerals bewirkt. Der CO_2-strom wurde erst nach dem vollständigen Erkalten des Apparates unterbrochen, der Inhalt des Schiffchens in eine grössere Platinschale gespült und mit Permanganat titriert.

Die Resultate, die ich erhielt, entsprachen indessen nicht den gehegten Erwartungen; die Zahlen für die Mengen des Oxyduls fielen stets kleiner aus, als wie

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1891 I. 27.

bei den Bestimmungen nach der Mitscherlich'schen Methode. Diese schwankenden Resultate, deren Ursache, wie ich glaube, zu suchen ist in einer vor der vollständigen Zersetzung schützenden Umhüllung kleiner Mengen von Granatsubstanz durch das sich bildende $CaSO_4$, sowie ferner gewisse Unannehmlichkeiten, die das Arbeiten mit der so schwer rein zu beschaffenden Flusssäure mit sich bringt, veranlassten mich diese Methode aufzugeben.

Die Beobachtungen Damour's[1]) über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf eine Anzahl von Mineralien legten den Gedanken nahe, zu erproben, in wie weit sich Jodwasserstoff resp. Jodkalium in salzsaurer Lösung zur Zersetzung von Silikaten und Bestimmung des in ihnen enthaltenen Eisenoxydes verwenden lässt. Bekanntlich reagieren Ferrisalze und Alkalijodide in der Weise aufeinander, dass unter Reduktion zu Oxydulsalz freies Jod ausgeschieden wird. Für Eisenchlorid und Jodkalium findet dieser Vorgang durch folgende Gleichung seinen einfachsten Ausdruck:

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J.$$

Für den Verlauf der Reaktion im Sinne der Gleichung:

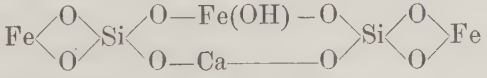
$$FeCl_3 + 3KJ = FeJ_2 + 3KCl + J$$

sprach sich in neuerer Zeit Carnegie[2]) in einer Abhandlung aus. Beide Gleichungen stimmen insofern überein, als auf je ein Molekül $FeCl_3$ ein Atom Jod frei wird, hinsichtlich des hierzu nötigen Jodkaliums verlangt indessen die zweite Gleichung die dreifache Menge. Mohr hat, wie bekannt, diese Reaktion zu seiner massanalytischen Eisenoxydbestimmungsmethode verwendet. Von ihm rühren auch bereits einige Angaben her über den Einfluss, den die Konzentration der Lösungen auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Auch beobachtete er, dass mässiges Erwärmen fördernd einwirkt und dass

1) Bull. soc. franç. de Min. **15**. 124.
2) Chem. News 1889. **60**. 87.

ein kleiner Zusatz von freier Säure notwendig sei zur Abscheidung der theoretischen Menge von Jod. Dagegen war über den Verlauf bei höherer Temperatur nichts bekannt. Es galt daher durch einige Vorversuche zunächst zu ermitteln, da in den einzelnen Handbüchern der Chemie nicht übereinstimmende Zahlen über die Zersetzbarkeit von Jodwasserstoff bei höherer Temperatur angegeben sind, wie weit eine Lösung von Jodkalium mit Salzsäure erhitzt werden darf, ohne dass ein Zerfall des sich hierbei bildenden Jodwasserstoffs zu befürchten sei. Es wurden zu diesem Zwecke eine Anzahl von Röhren aus schwer schmelzbarem Glase mit je 20 ccm 39,5 proc. HCl und 10 ccm H_2O nebst wechselnden Mengen von 1—5 g Jodkalium beschickt, und die Röhren, nachdem aus ihnen die Luft vollständig durch CO_2 verdrängt worden war, zugeschmolzen. Hierauf wurden einige derselben im Luftbade auf 100 °C., andere auf 120—150 ° C. während zweier Stunden erhitzt. In keiner Röhre wurde nach dem Erkalten eine nennenswerte Jodausscheidung beobachtet; die geringe Gelbfärbung verschwand auf Zusatz von wenigen Tropfen Thiosulfatlösung und rührte her von einem kleinen Eisengehalt der verwendeten Salzsäure.

Nachdem somit festgestellt worden war, dass ein schädlicher Einfluss der Temperatur, welche zur Zersetzung der hier in Betracht kommenden Silikate erforderlich ist, nicht zu befürchten sei, wurde direkt zur Erprobung des Verfahrens an einem eisenreichen Silikate, dem Liëvrit, geschritten. Dieses Mineral enthält neben Eisenoxydul auch beträchtliche Mengen von Oxyd und kommt demselben nach neueren Untersuchungen[1]) die Formel zu:



1) Sipöcz, Tscherm. Mitth. 1875. 72.

Zur Anwendung gelangte vorzügliches, frisches, glänzendes, krystallisiertes Material von Elba. Die Gesamtanalyse desselben, die analog wie die der Granaten in der eingangs erwähnten Art ausgeführt wurde, jedoch mit dem Unterschiede, dass, da der Liëvrit zu den durch Salzsäure leicht zersetzbaren Silikaten zählt, ein Aufschliessen mit $NaKCO_3$ nicht nötig war, ergab folgendes Resultat:

SiO_2	=	29,42
FeO	=	34,13
Fe_2O_3	=	21,29
MnO	=	0,30
CaO	=	13,41
H_2O	=	1,71
	Sa.	100,19

Hierbei ist die Ziffer für das Oxydul durch direkte Bestimmung nach dem Mitscherlich'schen Verfahren gefunden, und das Oxyd auf die gewöhnliche Weise aus dem Gesamteisengehalt und der Menge des Oxyduls berechnet. Mit diesem in seiner Zusammensetzung somit genau bekannten Minerale wurden nun folgende Versuche angestellt:

I. 0,7755 g desselben wurden in einem Rohre aus schwerschmelzbarem Glase mit einer Lösung von 5 g Jodkalium in 10 ccm H_2O und diese wiederum mit 35 ccm conc. HCl vorsichtig überschichtet, um eine Einwirkung der Säure auf das Mineral zunächst noch zu verhindern. In die schiefgestellte Röhre wurde hierauf ein Stückchen von reinstem carrarischem Marmor gegeben, durch gelindes Neigen die Säure mit demselben in Berührung gebracht, und während der nun vor sich gehenden stürmischen Entwicklung von CO_2 die Röhre vor dem Gebläse so weit ausgezogen, dass nur eine enge Kapillare die Entweichung der von dem CO_2 verdrängten Luft gestattete. Gegen das Ende der Gas-

entwicklung wurde die Röhre vollends zugeschmolzen. Hierauf wurde dieselbe in einem Luftbade während dreier Stunden einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt, nach dem Erkalten der Inhalt in ein geräumiges, etwa einen Liter fassendes Becherglas gespült, mit viel Wasser verdünnt, und das Jod, das reichlich ausgeschieden, in bekannter Weise mit Thiosulfatlösung, deren Koëffizient für O = 0,0007843 war, titriert. Es wurden zur Bindung des Jodes verbraucht 20,8 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung; hieraus berechnet sich der Gehalt an Eisenoxyd in der angewandten Menge zu **21,03** %.

II. Auf analoge Weise aufgeschlossen, verbrauchten 0,3907 g Liëvrit zur Titration des Jodes 10,6 ccm Thiosulfatlösung. Dies entspricht einem Eisenoxydgehalt von **21,23** %.

III. Weitere 0,4697 g Substanz erforderten nach vierstündigem Erhitzen auf 150° C. 12,7 ccm Thiosulfatlösung. Eisenoxydgehalt = **21,19** %.

IV. Wie unter III aufgeschlossen, verbrauchten 0,3693 g des Minerals 10,1 ccm Thiosulfatlösung. Eisenoxydgehalt = **21,43** %.

Das Mittel aus diesen 4 Eisenoxydbestimmungen ergibt einen Gehalt von **21,22** % Fe_2O_3, welche Zahl, wie ersichtlich, recht gut übereinstimmt mit der oben angegebenen, auf andere Weise resp. durch Berechnung gefundenen.

Ebenfalls gut übereinstimmende Resultate erzielte ich bei der Ermittlung des Oxydgehaltes in einem Magnetit. Das Material entstammte einem grösseren, wohlausgebildeten, glänzenden Krystall aus dem Zillerthale (Pfitscher Joch). Die qualitative Analyse ergab einen Gehalt an Titan. Die Ausführung der Oxydbestimmungen geschah auf analoge Weise wie beim Liëvrit.

I. 0,3119 g Magnetit, während dreier Stunden auf 120° C. erhitzt, verbrauchten 27,0 ccm Thiosulfatlösung. Eisenoxydgehalt = **67,89** %.

II. 0,3012 g Substanz auf gleiche Weise aufgeschlossen, erforderten 26,1 ccm der Titreflüssigkeit. Eisenoxydgehalt = **67,93** %.

III. 0,4565 g des Minerals angewandt; Dauer des Erhitzens 4 Stunden; verbrauchtes Thiosulfat 39,5 ccm. Gehalt an Oxyd = **67,83** %.

Diese unter sich gut übereinstimmenden Zahlen bleiben hinter der für die reine Verbindung Fe_3O_4 berechneten theoretischen Menge von 68,97 % Fe_2O_3 um etwa 1 % zurück. Die Ursache hierfür ist indessen nicht in einem Fehler der Bestimmungsmethode, sondern in dem Titangehalt des verwendeten Magnetit zu suchen. Das im Magneteisenstein sich so häufig findende Titan ist wohl in der Form des Sesquioxydes in isomorpher Vertretung für Fe_2O_3 in demselben enthalten. Beim Aufschliessen oxydirt sich dieses Ti_2O_3 auf Kosten des Eisenoxydes zu Titansäure, daher das Plus an Eisenoxydul und der Verlust an Oxyd.

Nach diesen befriedigenden Resultaten trug ich kein Bedenken diese Art der Bestimmung auf die Granaten anzuwenden. Es wurden in mehreren derselben auf die eben beschriebene Weise der Gehalt an Oxyd ermittelt und zwar mit durchwegs günstigem Erfolge. Ich erwähne hier z. B.

Kirschroter Granat von der Scharn. Eisenoxydgehalt nach der Jodmethode gefunden zu **21,72** %

Durch anderweitiges Verfahren ermittelt zu **21,56** %

Dunkelbrauner Granat von der Scharn. Jodometrisch ermittelter Eisenoxydgehalt . . **22,55** %

Durch Berechnung aus Gesamteisengehalt und Oxydulmenge hatte sich ergeben . . . **22,51** %

Lichtroter Granat von Praegraten. Durch Titration gefundenes Eisenoxyd . . . . = **8,93** %

Durch Berechnung erhalten . . . . . = **8,73** %

Diese Zahlen sprechen für die Brauchbarkeit des geschilderten Verfahrens. Ausser in der Einfachheit

hinsichtlich der Ausführung scheint mir ein Vorzug der Methode darin zu liegen, dass bei der grossen Verdünnung, bei welcher die Titration vorgenommen wird, kaum zu befürchten ist, es könnte eine Einwirkung der sich durch Oxydation mittelst des Luftsauerstoffes aus dem Eisenchlorür bildenden geringen Mengen von Chlorid auf das noch unzersetzt vorhandene Jodkalium so rasch stattfinden, dass hierdurch die Menge des ausgeschiedenen Jodes nennenswerth vergrössert würde. Ausgeschlossen ist natürlich die Anwendung des Verfahrens für die Analyse solcher Mineralien, bei deren Aufschliessung ausser dem Ferrisalz noch andere auf Jodwasserstoff oxydirend wirkende Körper entstehen. Auch ist besonders zu betonen, dass zur Abscheidung der dem vorhandenen Eisenoxyd entsprechenden Jodmenge ein verhältnismässig grosser Überschuss von Jodkalium anzuwenden ist. Diese von mir lediglich auf empirischem Wege gefundene Tatsache findet ihre Bestätigung durch eine Reihe von Versuchen, die, von K. Seubert und A. Dorrer unternommen, das Studium der Einwirkung von KJ auf $FeCl_3$ zum Zwecke hatten, und deren Resultate erst vor kurzem, nachdem die von mir ausgeführten Bestimmungen bereits ihren Abschluss gefunden hatten, publiziert wurden.[1]) Die Verfasser der erwähnten Arbeit untersuchten den Einfluss, den die Zeit, die wirkenden Massen, die Verdünnung und die Temperatur auf die genannte Reaktion ausüben und kamen zu folgendem Ergebnis: Der Verlauf des Prozesses in dem Sinne, dass auf ein Molekül $FeCl_3$ ein Atom Jod ausgeschieden wird, verläuft quantitativ nur bei Zusatz von Säure und einem gewissen Ueberschuss von Jodkalium; begünstigend wirken erhöhte Temperatur und Konzentration; dagegen werden in neutralen Lösungen selbst unter den günstigsten Verhältnissen nur etwa 96 % der

1) Ztschr. Anorg. Chem. V. 335.

theoretischen Jodmenge ausgeschieden. Die Ursache hiefür soll in einer Umkehrbarkeit des Prozesses, beziehungsweise darin liegen, dass unter gewissen Umständen aus $FeCl_2$ und freiem Jod die Verbindung $FeCl_2J$ entstehen kann. Dieser Körper zersetzt sich indessen wie die schon länger bekannte analoge Bromverbindung bei weiterem Einwirken von Wasser zum grossen Teil, vollständig dagegen und leicht bei Gegenwart von Säuren. Es sind also zur Erzielung der theoretischen Jodabscheidung gewisse Bedingungen erforderlich, welche, wie ersichtlich, bei den von mir ausgeführten Versuchen vollständig erfüllt waren.

II.

Spezieller chemisch-mineralogischer Teil.

Die zur Analyse verwendeten Vorkommnisse von Granat stammten einesteils von verschiedenen Fundorten im Gebiete des Gross-Venedigerstockes, andernteils vom Rothenkopf im obern Schwarzensteingrund, dem bekannten Seitenarme des Zillerthales. Dieselben stehen insgesamt in Verbindung mit Vorkommnissen von massigem Serpentin und treten zum Teile in letzterem selbst, zum Teile in dem umgebenden durch die Einwirkung dieser Serpentine umgewandelten Gesteine auf. Ohne mich hier genauer mit den speciellen geologischen Verhältnissen der betreffenden Vorkommnisse befassen zu wollen, möchte ich hier nur eine kurze Beschreibung derselben, so wie sie in Handstücken vorliegen, geben, und im übrigen auf die später erscheinende geologisch-petrographische Beschreibung dieser Gebiete verweisen.

Die Granatvarietäten, von welchen die nachfolgend mitgeteilten Analysen ausgeführt wurden, sind sämtlich dadurch ausgezeichnet, dass sie zum Teil in einzeln aufgewachsenen Krystallen, zum Teil in krustenartigen Zusammenhäufungen von solchen die Klüfte der betreffenden Gesteine auskleiden, oder aber in derben Aggregaten Gesteine zusammensetzten, in welchen auf zahlreichen Hohlräumen wohlausgebildete Krystalle auf-

treten. Diese zeigen stets dodekaëdrischen Typus, meist sehr glänzende Flächen und besitzen häufig einen grossen Reichtum an Formen. Im polarisirten Lichte lässt sich an denselben meist deutliche Doppelbrechung konstatieren. Ihre Farbe ist sehr wechselnd. Es finden sich die verschiedensten Töne, von Lichtrot durch tiefes Rotbraun zu dunkelnelkenbraunen Färbungen übergehend. Da nun gewisse charakteristische Unterschiede vorhanden sind, welche die gefärbten Vorkommnisse der einzelnen Fundorte aufweisen, und welche in gleichbleibender Weise an den verschiedenen Punkten sich wiederholen, so möchte ich diese Verhältnisse etwas eingehender auseinander setzen und dabei gleichzeitig einiges über die Paragenesis derselben erwähnen.

Es wurden untersucht Granatmineralien von folgenden Vorkommnissen.

I. Drei verschieden gefärbte Varietäten vom Rothenkopf im Zillerthal.

II. Drei analoge Unterschiede hinsichtlich der Färbung aufweisende Vorkommnisse von der Schwarzen Wand in der Scharn, dem untersten linken Seitenarme des Hollerbachthals, auf der Nordseite des Gross-Venedigermassivs.

III. Zwei Vorkommnisse aus der Umgebung von Praegraten, auf der Südseite des eben erwähnten Gebirgstocks, für welche die genauen Verhältnisse ihres Auftretens in der schon erwähnten Weinschenk'schen Arbeit beschrieben sind.

Von diesen beiden letzteren ist das eine die l. c. pag. 24 erwähnte, hinsichtlich ihrer Farbe mit dem Granat von Ala in Piemont vollständig übereinstimmende Varietät vom Islitzfall in der Dorfer-Alpe, welche mit gelblichbraunem Epidot, lichtgrünem Diopsid und blassapfelgrünem Vesuvian zusammen als Bestandteil eines Kalksilikathornfelses auftritt. Die andere findet sich am Nordwestvorsprung der Eicham-

wand in der Walhorn-Alpe (l. c. pag. 27) in Putzen oder einzelnen flächenreichen Krystallen von chokoladebrauner Farbe auf einem gelblichgrünen Epidothornfels.

Von den beiden anderen Fundorten liegen je 3 Varietäten vor, von denen sich je 2 an die eben beschriebenen Vorkommnisse aus der Umgebung von Praegraten aufs engste anschliessen, während für die dritten eine analoge Bildung unter den Vorkommnissen auf der Südseite des Gross-Venedigers nicht aufgefunden werden konnte. Was die Paragenesis betrifft, so findet sich an der Südseite der Schwarzen Wand in der Scharn ein lichtroter Granat zusammen mit Vesuvian und gelblichem Epidot in ziemlich grobkörnigem Gemenge, welches gegen Hohlräume zu wohlausgebildete Krystalle zeigt. Ganz in der Nähe der eben besprochenen Fundstelle findet sich ein chokoladebrauner Granat zusammen mit vorherrschend bräunlichgrünem Epidot[1]), sehr lichtem Diopsid und flächenreichen Krystallen von Magnetit[2]) auf einem dichten Gesteine, welches aus denselben Mineralien zusammengesetzt ist. Ein drittes Vorkommniss, welches an der Westseite des die Schwarze Wand bildenden Serpentinstocks auftritt, unterscheidet sich von den beiden anderen eben besprochenen dadurch, dass es sich nicht wie diese auf einem durch die Einwirkung des massigen Gesteins umgewandelten hornfelsartigen Mineralaggregate findet, sondern viel mehr direkt dem Serpertin aufsitzt, in welchem es die zahlreich vorhandenen Klüfte in ausserordentlich dichten Aggregaten von muschelig-splittrigem Bruche auskleidet, welche gegen häufig vorhandene Hohlräume massenhaft krustenförmig an einander gehäufte Krystalle von dunkelkirschroter Farbe zeigen. Diese letztere ist indessen,

1) L. Brugnatelli, Zeitschr. f. Kryst. 1890. **17**. 529—540.
2) derselbe, Zeitschr. f. Kryst. 1888. **14**. 237—249.

wenn auch die Hauptmasse des krystallisierten Minerals dieselbe aufweist, eine variable. Es finden sich daneben nicht selten Übergänge durch Kolophoniumbraun zu Bernsteingelb selbst innerhalb einzelner Krystallindividuen. Mit diesem Granat, der in seinen paragenetischen Verhältnissen, wie in seinem Habitus, ungemein viel Ähnlichkeit mit dem Vorkommen von Achmatowsk[1]) in den Nasjamsker Bergen (Ural) aufweist, findet sich meist nur noch blättriger Chlorit.

Diesen Vorkommnissen entsprechen vollständig drei Varietäten von Granat, welche sich am Serpentinstock des Rothenkopf finden. Auch von diesem Fundorte wurde eine lichtrote Art, welche mit dem bekannten schön roten Epidot[2]) zusammen sich findet, der Analyse unterzogen. Desgleichen ein chokoladebrauner Granat, auf einem Epidot-Diopsidfels aufgewachsen, und eine dritte Art, welche mit der zuletzt besprochenen kirschroten von der Schwarzen Wand sowohl in Vorkommen als in Ausbildung vollständig übereinstimmt.

Kirschroter Granat von der Scharn.

Wie schon erwähnt, kommt an der Westseite der Schwarzen Wand in der Scharn ein kirschroter Granat vor, welcher sich auf Klüften von Serpentin findet, und teils derbe, hellbraune Massen von splittrigem Bruche, teils wohlausgebildete Krystalle mit spiegelnden Flächen von dunkelkirschroter bis weichselbrauner Farbe bildet. An den meisten Krystallen beobachtet man nur ∞O und $2O2$, letzteres manchmal

1) G. Rose, Reise 2, 125, 488, 490. — Klein, N. Jahrb. 1883. I. 138.

2) Liebener und Vorhauser, Min. Tirol. Nachtrag 1866. — v. Zepharovich, Min. Lex. I. 139. — Des Cloizeaux, Min. 1862. I. 251.

matt und gestreift, häufig aber auch mit breiten glänzenden Flächen die Dodekaëderkanten abstumpfend; daneben finden sich auch flächenreichere Krystalle. Dieselben sitzen stets auf dem derben splittrigen Granat und sind im Gegensatz zu demselben sehr rein, während die dichten Aggregate stets erhebliche Verunreinigungen durch eingelagerte fremde Mineralien aufweisen. Man kann indessen leicht die Krystalle mittelst eines Meissels absprengen und erhält so Material, das, unter dem Mikroskop geprüft, sich als ausreichend rein erweist. Kleine Verunreinigungen durch Magnetit, sowie durch Eisenpartikelchen, die von der Zertrümmerung im Stahlmörser herrührten, wurden vor dem Pulvern durch den Elektromagneten entfernt. Das gepulverte Mineral zeigte eine hellrotbraune Farbe, die beim Erhitzen noch etwas lichter wurde. Beim starken Glühen vor dem Gebläse schmolz der Granat zu einem schwarzbraunen Glase.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

I. 1,0163 g der Substanz mit $KNaCO_3$ aufgeschlossen ergaben: 0,3693 g SiO_2, 0,0747 g Al_2O_3, 0,2407 g Fe_2O_3 als Gesamteisengehalt, 0,3289 g CaO und 0,0049 g MnO (entsprechend gewogenen 0,0053 g Mn_3O_4).

II. 1,1945 g des Minerals, nach der Mitscherlich'schen Methode aufgeschlossen, verbrauchten zur Oxydation des vorhandenen Ferrosalzes 9,0 ccm Permanganat (1 ccm = 0,000282 O). Es waren also erforderlich 0,002538 g O, welche entsprechen 0,0228 FeO = 1,91 %.

III. a) Aus dem oben erhaltenen Gesamteisengehalt und der Menge des Oxyduls berechnet sich der Gehalt an Oxyd in der sub I angewandten Menge zu 0,2192 g = 21,56 %.

b) 0,4041 g Granat mit Jodkalium und Salzsäure im Rohre aufgeschlossen, verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes 11,2 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,000784 g O). Diese entsprechen 0,0878 Fe_2O_3 = 21,72 %.

IV. 0,8514 g der Substanz verloren bei zweistündigem Erhitzen im Porzellantiegel 0,0025 g = 0,29 %.

In Prozenten ausgedrückt ist die Zusammensetzung folgende:

SiO_2	= 36,33 %	= 0,6055	= 0,6055
Al_2O_3	= 7,35	= 0,0720	= 0,2067
Fe_2O_3	= 21,56	= 0,1347	
CaO	= 32,36	= 0,5778	= 0,6110
FeO	= 1,91	= 0,0265	
MnO	= 0,48	= 0,0067	
Glühv.	= 0,29		
Sa.	100,28		

Dunkelbrauner Granat von der Scharn.

An der Südseite der Schwarzen Wand tritt ein Gestein auf, das aus einem dichten Gemenge von bräunlichgrünem Epidot mit hellgrünem Diopsid nebst Magnetit und dunkelbraunem Granat besteht. Dieselben Mineralien finden sich auf den vorhandenen Spalten häufig in schönen flächenreichen Krystallen. Der hier lediglich in Betracht kommende Granat sitzt in einzelnen Krystallen oder in wenig starken Krusten direkt dem Aggregat der übrigen Mineralien auf und besitzt in seinem Habitus viel Ähnlichkeit mit dem vorher beschriebenen. Material zur Analyse wurde auf dieselbe Weise wie bei der kirschroten Varietät gewonnen. Dasselbe erwies sich bei mikroskopischer Prüfung ebenfalls rein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. Aus der mit Alkalikarbonat erhaltenen Schmelze von 0,8950 g des Minerals wurden abgeschieden 0,3220 g SiO_2, 0,0632 g Al_2O_3, 0,2821 g CaO und 0,2301 g Fe_2O_3 als Gesamteisengehalt. Von Mangan waren zu geringe Mengen enthalten, als dass eine Trennung desselben hätte vorgenommen werden können.

II. Zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes wurden 1,1352 g der Substanz im Rohre mit verd. H_2SO_4 aufgeschlossen. Die Aufschliessung vollzog sich wie bei allen eisenreicheren Granaten verhältnismässig leicht, wobei sich die Kieselsäure pulverförmig abschied. Es waren erforderlich zur Oxydation 13,0 ccm Permanganatlösung von oben erwähntem Gehalte. Diese entsprechen 0,0327 g FeO = 2,88 %.

III. a) Der Eisenoxydgehalt ergibt sich aus der obenerwähnten Gesamteisenmenge abzüglich 0,0286 g, welche für den Oxydulgehalt in Rechnung zu bringen sind. Es verbleiben somit noch 0,2015 g für Fe_2O_3 = 22,51 %.

b) Nach der Jodmethode aufgeschlossen waren für angewandte 0,6431 g Granat zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes erforderlich 18,5 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,0007843 g O). Diese entsprechen 0,14509 g Fe_2O_3 = 22,55 %.

IV. 0.5553 g Substanz verloren bei zweistündigem Erhitzen zur dunklen Rotglut 0,0014 g. Hieraus berechnet sich der Glühverlust zu 0,25 %.

Durch Zusammenstellung der Analysenresultate ergibt sich folgende Tabelle:

SiO_2	= 35,97	= 0,5995	= 0,5995
Al_2O_3	= 7,07	= 0,0693	= 0,2099
Fe_2O_3	= 22,51	= 0,1406	
CaO	= 31,51	= 0,5626	= 0,6026
FeO	= 2,88	= 0,0400	
MnO	= Spur		
Glühv.	= 0,25		
Sa.	100,19.		

Lichtroter Granat von der Scharn.

Auf der mir zur Verfügung stehenden Stufe, welche ebenfalls von der Südseite der Schwarzen Wand stammt, findet sich dieser Granat in wohlausgebildeten Krystallen mit kleinen, säulenförmigen, hellgrünen Vesuviankrystallen zusammen auf einem Gestein, das aus einem ziemlich grobkörnigen Gemenge dieses letzteren Minerals mit gelblichem Epidot besteht. Auf diesem sitzen teils einzeln, teils in Gruppen die licht- bis hyazinthroten Granatkrystalle, welche ähnliche Formen zeigen, wie die der beiden schon besprochenen Varietäten. Sie gleichen in ihrem Aussehen sehr dem ebenfalls hyazinthroten Granat vom Alathale im Piemontesischen, eine Analogie, die, wie schon erwähnt, auch hinsichtlich der Art des Vorkommens in paragenetischer Beziehung vorhanden ist. Die Gewinnung des zur Analyse nötigen Materials war nicht allzu schwierig, da die Krystalle einesteils sehr rein waren, andernteils infolge ganz besonders grosser Spröde sich leicht absprengen liessen. Die mikroskopische Prüfung ergab, dass vollkommen reine Substanz vorlag.

Es wurden folgende Werte gefunden:

I. 0,5328 g Substanz, in bekannter Weise aufgeschlossen, ergaben 0,1999 g SiO_2, 0,0638 g Al_2O_3, 0,0886 g Fe_2O_3, 0,1787 g CaO und 0,0015 g MnO (berechnet aus 0,0016 g Mn_3O_4).

II. Zur Titration des Eisenoxyduls in 0,3871 g angewandter Substanz waren erforderlich 2,6 ccm Permanganatlösung von bekanntem Gehalte. Diese entsprechen 0,0065 g FeO = 1,68 %.

III. a) Auf analoge Weise wie bei den vorhergehenden Analysen berechnet, ergibt sich der Gehalt an Fe_2O_3 in der sub I erwähnten Menge zu 0,0098 g = 14,79 %.

III. b) 0,4335 g des Minerals nach der Jodmethode aufgeschlossen, verbrauchten 8,0 ccm Thiosulfatlösung. Hieraus berechnen sich 0,0635 g Fe_2O_3 = 14,64 %.

IV. Die Ermittlung der bei Glühhitze flüchtigen Bestandteile geschah in bekannter Weise. Es verloren hierbei 0,4158 g der Substanz 0,0020 g = 0,48 %.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

SiO_2	= 37,53	= 0,6255	= 0,6255
Al_2O_3	= 11,99	= 0,1175	= 0,2099
Fe_2O_3	= 14,79	= 0,0924	
CaO	= 33,55	= 0,5991	= 0,6263
FeO	= 1,68	= 0,0233	
MnO	= 0,28	= 0,0039	
Glühv.	= 0,48		
Sa.	100,30		

Kirschroter Granat vom Rothenkopf.

Ganz ebenso wie die entsprechende Varietät von der Scharn, findet sich der kirschrote Granat vom Rothenkopf mit Chlorit zusammen auf Klüften von Serpentin, auf welchem er gleichfalls häufig auskrystallisiert ist. Doch sind die Krystalle im allgemeinen nicht so rein, wie bei den anderen Vorkommnissen, sondern durch Einschlüsse von Chlorit etc. verunreinigt, so dass es notwendig war, durch wiederholte Anwendung von Thoulet'scher Lösung so weit als möglich die Trennung der Granatsplitterchen von den begleitenden Verunreinigungen zu bewirken. Die endgiltige Reinbeschaffung geschah durch sorgfältiges Auslesen unter der Lupe.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

I. Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Basen gelangten 0,6532 g Substanz in Anwendung. Diese ergaben in Grammen: 0,2401 SiO_2 0,0451 Al_2O_3, 0,1553 Fe_2O_3 als Gesamteisengehalt, sowie 0,2126 CaO. Mangan war nur in Spuren vorhanden.

II. 0,6720 g des Minerals im Rohre nach Mitscherlich'scher Methode aufgeschlossen, verbrauchten zur Oxydation des Ferrosulfates 5,8 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,00028 g O). Hieraus berechnen sich 0,0146 g FeO = 2,17 %.

III. Diesen 0,0146 g FeO in 0,6720 g Substanz entsprechen in 0,6532 g Granat (das ist in der sub I angewandten Menge) = 0,01409 g FeO = 0,0157 g Fe_2O_3. Durch Subtraktion der letzteren Zahl von dem oben erhaltenen Gesamteisengehalt verbleiben für Oxyd noch 0,1396 g = 21,38 %.

IV. 0,3971 g des Minerals verloren beim Glühen 0,0014 g flüchtige Bestandteile = 0,35 %.

Die Zusammenstellung des Analysenresultates ist folgende:

SiO_2	= 36,75	= 0,6125	= 0,6125
Al_2O_3	= 6,90	= 0,0676	= 0,2012
Fe_2O_3	= 21,38	= 0,1336	
CaO	= 32,55	= 0,5812	= 0,6113
FeO	= 2,17	= 0,0301	
MnO	= Spur		
Glühv.	= 0,35		
	Sa. 100,10		

Dunkelbrauner Granat vom Rothenkopf.

Auch der dunkelbraune Granat vom Rothenkopf stimmt in der Art des Vorkommens mit der entsprechender Art von der Scharn überein. Diese Analogie erstreckt sich auch so ziemlich auf den allgemeinen Habitus. Dagegen ist im Unterschiede mit der Varietät von der Scharn die Farbe eine lichtere, mit einem Stich ins Grünliche. Dieselbe ist keine ganz homogene, es lassen sich wolkige Schattierungen und Streifungen erkennen, die deutlich auf Färbung durch ein fremdes Pigment hinweisen. Die Gewinnung reinen Materials erwies sich hier als sehr

mühselig, da die einzelnen Krystalle stets sehr fest mit dem Gestein verwachsen und innig mit Epidot etc. gemengt waren. Es war daher auch hier eine wiederholte Anwendung von Thoulet'scher Lösung und sorgfältigstes Auslesen unter der Lupe erforderlich, wodurch es gelang etwa 1,8 g brauchbares Material zu beschaffen, mit welchem folgende Resultate erhalten wurden:

I. Aus der alkalischen Schmelze von 0,7568 g Substanz wurden abgeschieden 0,2840 g SiO_2, 0,1005 g Al_2O_3, 0,1129 g Fe_2O_3, 0,2574 g CaO und 0,0040 g MnO beziehungsweise 0,0044 g Mn_3O_4.

II. Die Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in 0,6648 g Granatsubstanz vorgenommen, ergab, da verbraucht wurden 4,8 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,000264 g O), einen Gehalt an FeO von 0,0114 g = 1,71 %.

III. 0,0114 g FeO in 0,6648 g Substanz entsprechen 0,0129 g FeO beziehungsweise 0,0144 g Fe_2O_3 in 0,7568 g des Minerals. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Oxyd zu 0,0985 g = 13,01 %.

IV. 0,3215 g Substanz verloren beim Erhitzen 0,0014 g. Der Glühverlust beträgt also = 0,43 %.

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

SiO_2	= 37,52	= 0,6253	= 0,6253
Al_2O_3	= 13,29	= 0,1302	= 0,2115
Fe_2O_3	= 13,01	= 0,0813	
CaO	= 34,01	= 0,6073	= 0,6386
FeO	= 1,71	= 0,0237	
MnO	= 0,54	= 0,0076	
Glühv.	= 0,43		
Sa.	100,51		

Lichtroter Granat vom Rothenkopf.

Das Vorkommen von lichtrotem Granat vom Rothenkopf unterscheidet sich von dem entsprechenden der Scharn hauptsächlich dadurch, dass als wichtigstes Begleitmineral desselben ein lichtroter bis gelblicher Epidot auftritt, auf dessen derben Aggregaten die einzelnen Krystalle des Granats aufsitzen. Die letzteren sind sehr rein und es konnte auch hier wieder durch einfaches Absprengen und Auslesen unter der Lupe Material von genügender Reinheit gewonnen werden, wie auch durch mikroskopische Untersuchung festgestellt wurde. Dagegen war von dem so sehr seltenen Vorkommen leider nicht die zu einer vollständigen quantitativen Analyse ausreichende Menge Materials zu beschaffen und es konnten mit den isolierten 0,23 g des Minerals natürlich nur ganz approximative Bestimmungen vorgenommen werden, deren Resultat folgendes ist:

Die gesamte zur Verfügung stehende Menge der Substanz von 0,2294 g wurde mit $NaKCO_3$ aufgeschlossen und in bekannter Weise zunächst SiO_2, dann Eisen und Aluminium vereint durch Ammoniak, sowie schliesslich Calcium und Mangan zusammen durch $(NH_4)_2C_2O_4$ abgeschieden. Die so erhaltene Kieselsäure wog 0,0853 g, die vereinigten Sesquioxyde 0,0700 g, und CaO mit den geringen Mengen von Mn_3O_4 0,0751 g. In den Sesquioxyden wurde nach dem Aufschliessen mit $KHSO_4$ und Reduktion durch nasc. Wasserstoff der Eisengehalt durch Titration nach der Marguerite'schen Methode bestimmt. Es wurden verbraucht 14,8 ccm $KMnO_4$-Lösung (1 ccm = 0,00026 O). Diese entsprechen 0,0346 g FeO = 0,0385 g Fe_2O_3. Zieht man diese letztere Zahl von der oben angeführten Gesamtmenge ab, so verbleibt für Al_2O_3 noch 0,0315 g. Wir erhalten somit für den Granat folgende procentische Zusammensetzung:

SiO_2	= 37,18	= 0,6196	= 0,6196
Al_2O_3	= 14,03	= 0,1375	= 0,2423
Fe_2O_3	= 16,78	= 0,1048	
$CaO + Mn_3O_4$	= 32,73	= 0,5844	= 0,5844
	Sa. 100,72		

Diese Zahlen, die auf die Granatformel nicht stimmen, sprechen dafür, dass ein Teil des Eisens im Molekül als Oxydul enthalten sein muss. Ergänzen wir die Monoxyde durch so viel Eisenoxydul, dass wir für diese und für SiO_2 dieselbe Molekularverhältniszahl erhalten, was 0,0058 g FeO erfordert, und ziehen letztere (auf Fe_2O_3 umgerechnet zu 0,0064 g) von der Eisenoxydmenge ab, so verbleiben für diese noch 0,00321 g.

Alsdann würde sich die procentische Zusammensetzung des Granats folgendermassen gestalten:

SiO_2	= 37,18	= 0,6196	= 0,6196
Al_2O_3	= 14,03	= 0,1375	= 0,2233
Fe_2O_3	= 13,73	= 0,0858	
CaO, MnO	= 32,73	= 0,5844	= 0,6196
FeO	= 2,54	= 0,0352	
	Sa. 100,21		

Wenn bei diesen Zahlen auch ein besseres Molekularverhältnis resultiert, so dürfen wir uns indessen nicht verhehlen, dass wir von einer willkürlichen Annahme ausgegangen sind. Selbst kleine Fehler in der Bestimmung des einen oder des anderen der Bestandteile können bei einer Analyse, die mit so wenig Material ausgeführt werden musste natürlich erhebliche Abweichungen der Resultate von der faktischen Zusammensetzung bewirken. Es mag hier also genügen zu konstatieren, dass die untersuchte Granatvarietät ein Eisenoxydul- und manganarmes Übergangsglied vom Kalkthon- zum Kalkeisengranat ist, in welchem sich

Eisenoxyd und Thonerde nahezu das Gleichgewicht halten.

Dunkelbrauner Granat von Praegraten.

Die genaue Beschreibung der Art des Vorkommens von dunkelbraunem Granat von der Eicham-Wand bei Praegraten wurde ausführlich von Weinschenk (l. c.) gegeben. Der Granat findet sich hier in ganz analogen paragenetischen Verhältnissen wie dies bei den entsprechenden Vorkommnissen von der Scharn und dem Rothenkopf geschildert wurde. Das Mineral bildet teils Putzen in einem körnigen Epidotgestein, teils findet es sich aufgewachsen in einzelnen flächenreichen Krystallen; es ist sehr spröde und rissig und durch besonders starke Doppelbrechung ausgezeichnet. Für die Analyse wurde Material durch einfaches Ausbrechen erhalten, dessen Reinheit unter dem Mikroskope festgestellt werden konnte.

Hier das Ergebnis der Analyse:

I. Die durch Spuren von Mangan nur bläulich gefärbte Schmelze von 0,5456 g Substanz lieferte 0,1995 g SiO_2, 0,0406 g Al_2O_3, 0,1214 g Fe_2O_3 und 0,1833 g CaO.

II. 0,3982 g des Minerals mit verdünnter H_2SO_4 aufgeschlossen, verbrauchten 2,0 ccm Permanganatlösung von bekanntem Gehalte. Diese entsprechen 0,0046 FeO = 1,17 %.

III. Aus dem oben erwähnten Gesamteisengehalt und der unter II bestimmten und in Abrechnung gebrachten Oxydulmenge ergibt sich ein Gehalt an Fe_2O_3 zu 0,1143 g = 20,94 %.

IV. 0,5534 g Granat verloren beim Erhitzen zur dunklen Rotglut 0,0022 g. Dies entspricht einem Glühverlust von 0,39 %.

Die procentische Zusammenstellung ist:

SiO_2	= 36,56	= 0,6093	= 0,6093
Al_2O_3	= 7,44	= 0,0729	= 0,2037
Fe_2O_3	= 20,94	= 0,1308	
CaO	= 33,59	= 0,5999	= 0,6161
FeO	= 1,17	= 0,0162	
MnO	= Spur		
Glühv.	= 0,39		
	Sa. 100,09		

Lichtroter Granat von Praegraten.

Schon Zepharovich erwähnt das Vorkommen eines lichtroten Granats in der Dorfer Alpe bei Praegraten und weist auf die grosse Übereinstimmung desselben im Ausschen mit dem Granat von der Mussa-Alpe im Alathale hin. Auch die Art des Vorkommens ist genau dieselbe. Das Mineral sitzt auf Klüften eines körnigen Gemenges von Diopsid mit Epidot in ziemlich grossen Krystallen von dem gewöhnlichen Habitus. Es ist nicht selten bedeckt und durchwachsen von Kalkspat, dessen Trennung indessen keine weiteren Schwierigkeiten verursacht. Zur Analyse wurden einige durchscheinende Krystalle geopfert, durch welche vollkommen reines Material in hinreichender Menge gewonnen wurde.

Die erhaltenen Werte sind folgende:

I. 1,0878 g Substanz ergaben 0,4130 g SiO_2, 0,1772 g Al_2O_3, 0,1489 g Fe_2O_3 als Gesamteisengehalt, 0,3479 g CaO und 0,0062 MnO entsprechend 0,0067 Mn_3O_4.

II. 0,5245 g des Minerals nach Mitscherlich-scher Methode aufgeschlossen, benötigten zur Titration des vorhandenen $FeSO_4$ 10,0 ccm Permanganatlösung. Hieraus berechnen sich 0,0234 g FeO = 4,46 %.

III. a) Der Eisenoxydgehalt ergibt sich durch Abzug der für Oxydul in Betracht kommenden Menge von

dem oben aufgeführten Gesamteisengehalt. Es verbleiben noch 0,0950 g Fe_2O_3 = 8,73 %.

b) 0,4386 g Substanz mit KJ und HCl aufgeschlossen erforderten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5,0 ccm Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalte. Dies entspricht 0,0392 g Fe_2O_3 = 8,93 %.

IV. 0,4049 g Granat verloren beim Erhitzen 0,0009 g. Dies ergibt einen Gewichtsverlust von 0,22 %.

In Prozenten ausgedrückt ergibt sich die Zusammensetzung des Granat:

SiO_2	= 37,96 %	= 0,6326	= 0,6326
Al_2O_3	= 16,29	= 0,1597	= 0,2142
Fe_2O_3	= 8,73	= 0,0545	
CaO	= 31,98	= 0,5710	= 0,6409
FeO	= 4,46	= 0,0619	
MnO	= 0,57	= 0,0080	
Glühv.	= 0,22		
	Sa. 100,21		

Zusammenstellung der Analysenresultate.

Bezeichnung	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	FeO	MnO	Glühverlust	Summa	Eisenoxyd u. d. Jodmethode	Molekularverhältnis
Scharn lichtrot	37,53	11,99	14,79	33,55	1,68	0,28	0,48	100,30	14,64	0,6255 : 0,2099 : 0,6263
„ kirschrot	36,33	7,35	21,56	32,36	1,91	0,48	0,29	100,28	21,72	0,6055 : 0,2067 : 0,6110
„ dunkelbraun . .	35,97	7,07	22,51	31,51	2,88	Spur	0,25	100,19	22,55	0,5995 : 0,2099 : 0,6026
Rothenkopf lichtrot . . .	37,18	14,03	13,73	32,73	2,54	mit CaO zusamm. best.	—	100,21	—	0,6196 : 0,2233 : 0,6196
„ kirschrot . .	36,75	6,90	21,38	32,55	2,17	Spur	0,35	100,10	—	0,6125 : 0,2012 : 0,6112
„ dunkelbraun .	37,52	13,29	13,01	34,01	1,71	0,54	0,53	100,61	—	0,6253 : 0,2115 : 0,6386
Praegraten lichtrot . . .	37,96	16,29	8,73	31,98	4,46	0,57	0,22	100,21	8,93	0,6326 : 0,2142 : 0,6409
„ dunkelbraun .	36,56	7,44	20,94	33,59	1,17	Spur	0,39	100,09	--	0,6093 : 0,2037 : 0,6161

Eine vergleichende Betrachtung der angeführten Analysenresultate lässt erkennen, dass die untersuchten Granaten in ihrer chemischen Zusammensetzung, die im allgemeinen eine verhältnismässig einfache zu nennen ist, nicht allzusehr von einander abweichen. In allen sind es dieselben Elemente, welche sich am Aufbau des Moleküls beteiligen. Bei Mineralien, die wie die hier besprochenen in so inniger Beziehung zu Serpentin oder sonst magnesiareichen Silikaten stehen, hätte ein grösserer Gehalt an Magnesia erwartet werden dürfen, wie ja auch die Vorkommnisse magnesiareicher Granaten fast stets mit Serpentin zusammen ausgebildet sind. Wie die Analysen ergaben, enthalten dagegen die hier erwähnten Glieder der Granatgruppe keine Magnesia und stimmen also diesbezüglich vollständig überein, mit dem auch häufig auf Serpentin sich findenden Topazolith, welcher durch die neuerdings von Pinners[1]) ausgeführten Analysen als reiner Kalkeisengranat erkannt wurde.

Vergleichen wir zunächst die Varietäten der einzelnen Fundorte und beginnen mit denen der Scharn, so erkennen wir, dass die beiden dunkler gefärbten Arten, welche sich durch ihre Paragenesis unterscheiden, und wohl auch etwas verschiedener Entstehung sind, hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution fast gänzlich übereinstimmen, die lichtrote Varietät dagegen sich von den beiden vorigen durch einen beträchtlich höheren Gehalt an Thonerde unterscheidet.

Die Granaten aus der Umgebung von Praegraten, welche, wie wir sahen, im Vorkommen den entsprechend gefärbten Arten der Scharn gleichen, zeigen diese Analogie auch in Bezug auf chemische Zusammensetzung.

---

1) Pinners, Über Topazolith und Melanit. Zeitschrift für Krystallgr. Band XXII. 5.

Die dunkelfarbigen Varietäten von beiden Fundorten stimmen fast vollständig, die lichtroten wenigstens ziemlich annähernd überein.

Von den Granaten des Rothenkopf besitzt die kirschrote Art dieselbe Konstitution, wie die eben besprochenen gleichfarbigen der beiden anderen Lokalitäten, und für die lichrote Art ist diese wiederkehrende Analogie gleichfalls vorhanden.

Eine Ausnahme macht hier nur der dunkelbraune Granat, von dem seinem Vorkommen wie Aussehen nach hätte erwartet werden sollen, dass derselbe auch in chemischer Hinsicht seinem Analogon von der Scharn resp. Eichamwand gleichen würde. Wie wir indessen aus den Analysen ersehen, stimmt derselbe so sehr mit der lichtroten Varietät vom gleichen Fundorte überein, dass beide vom chemischen Standpunkte als im wesentlichen identisch erklärt werden müssen.

Aus dem hier besprochenen ergibt sich, dass wir die untersuchten Granaten in zwei Gruppen einteilen können, in die dunkelfarbigen eisenoxydreicheren Varietäten einerseits, sowie anderseits in die thonerdereicheren, welche mit nur einer Ausnahme lichtrote Farbe aufweisen.

Die Glieder der ersten Gruppe gleichen sich in chemischer Beziehung ausserordentlich. Die Differenzen in den einzelnen Bestandteilen sind ganz geringe. Es wurde nun schon früher auf die grosse Analogie hinsichtlich Vorkommen u. s. w. zwischen einem Gliede dieser Gruppe der kirschroten Varietät von der Scharn und dem bekannten Granat von Achmatowsk hingewiesen, eine so weit gehende Analogie, dass eine Unterscheidung an Handstücken kaum möglich ist. Diese grosse Ähnlichkeit herrscht auch in chemischer Hinsicht wie eine Zusammenstellung der Analysen beider Arten erkennen lässt:

	Achmatowsk	Scharn
SiO_2	= 37,22	= 36,33
Al_2O_3	= 6,04	= 7,35
Fe_2O_3	= 24,81	= 21,56
CaO	= 31,07	= 32,36
FeO	= —	= 1,91
MnO	= —	= 0,48
MgO	= 0,49	= —
Glühv.	= —	= 0,29
	Sa. 99,63	100,28

Noch grösser würde sich die Übereinstimmung gestalten, wollte man annehmen, dass im Granat von Achmatowsk ein kleiner Teil des Eisens in der Form des Oxyduls enthalten ist, was bei der Bestimmung, die vor mehr als 40 Jahren ausgeführt wurde, leicht übersehen worden sein kann. Es dürfte sich bei dieser Annahme auch der zu geringe Procensatz der Monoxyde und der entsprechende Überschuss der Sesquioxyde erklären. Es ist nun jedenfalls von Interesse, dass die beiden Vorkommnisse, welche in mineralogischer Beziehung sich so nahe stehen, auch in ihrem chemischen Bestand volle Übereinstimmung erkennen lassen, es wird dadurch die schon durch das Studium der paragenetischen Verhältnisse als wahrscheinlich anzunehmende gleiche Entstehungsart beider Varietäten nur noch weiter bekräftigt.

Bei den Gliedern der zweiten Gruppe sind die Schwankungen in den einzelnen Bestandteilen, wenn auch nicht sehr erhebliche, doch grössere, als bei den dunkleren Granaten. Wie für die letzteren ein vollständiges Analogon in dem Vorkommen von Achmatowsk gefunden wurde, so existiert auch für die thonerdereicheren ein solches und zwar in dem bekannten schönen Hessonit aus dem Alathale, der in seinem chemischen Bestand dem Granat von der Dorfer Alpe bei Praegraten sehr ähnelt:

	Alathal	Praegraten
SiO_2	= 38,94	= 37,96
Al_2O_3	= 17,42	= 16,29
Fe_2O_3	= 7,62	= 8,73
CaO	= 34,76	= 31,98
FeO	= —	= 4,46
MnO	= 0,56	= 0,57
MgO	= 0,37	= —
Glühv.	= 0,51	= 0,22
Sa.	100,52	100,21

Betrachten wir nun einerseits die grosse Übereinstimmung, welche die Granaten in chemischer Beziehung aufweisen, sowie anderseits ihre charakteristischen Unterschiede in der Färbung, so drängt sich uns die Frage nach der Ursache der letzteren auf. Wenn wir bedenken, dass sowohl der reine Kalkthongranat, wie der reine Kalkeisengranat farblos sind, oder doch bloss schwach gelblich oder grünlich gefärbt erscheinen, so ist kaum anzunehmen, dass Granaten, die der Übergangsreihe dieser beiden erwähnten Endglieder angehören dunklere Färbung aufweisen sollten. Der wechselnde Gehalt an Thonerde und Eisenoxyd kann daher kaum massgebend sein für die Farbe. Untersuchen wir nun in wie weit letztere bewirkt werden könnte durch einen Gehalt an Eisenoxydul. Der Almandin, der Eisenoxydulthongranat, zeigt auch in seinen reinsten Varietäten ein tiefes Columbinrot, welches entschieden durch keine fremde Beimengung hervorgerufen ist, sondern dem Mineral als Körperfarbe zukommt. Es könnte daher mit einiger Berechtigung angenommen werden, dass ein teilweiser Ersatz des Kalkes durch Eisenoxydul im Grossular oder Topazolithmolekül eine Färbung hervorrufen würde, die bei dieser Annahme mit steigendem Oxydulgehalte an Intensität zunehmen müsste. Dies trifft indessen nicht zu; wir sahen oben, dass nicht etwa

der dunkelbraune Granat von Praegraten, sondern der lichtrote derselben Lokalität den grössten Gehalt an Oxydul aufweist. Ferner steht dem entgegen, dass lebhafter gefärbte Übergangsglieder vom Kalkthon- zum Kalkeisengranat existieren, welche kein Eisenoxydul enthalten. Es folgt dies aus einer Anzahl neuerer ganz zuverlässiger Analysen, wenn auch für gar manche älteren Datums, welche ebenfalls kein Eisenoxydul angeben, sicher anzunehmen ist, dass dieser Bestandteil nur übersehen wurde, beziehungsweise bei dem damaligen Stande der Chemie überhaupt nicht bestimmt werden konnte. Dies gilt besonders für die Analysen der sogenannten Hyazinthgranaten (Kaneelsteine), die 1810 von Klapproth, beziehungsweise 1828 von Gmelin ausgeführt wurden, und welche zu einer für das Mineral Granat stimmenden Formel nur dann führen, wenn man alles, oder doch wenigstens den grössten Teil des als Oxyd bestimmten Eisens auf Oxydul umrechnet. Auch noch für andere hyazinthfarbene Granaten z. B. gewisse „Elbaner" dürfte dies zutreffen, und wäre daher eine Erneuerung deren Analysen wünschenswert.

Wie dem Gehalte an Eisenoxydul, so kann auch dem an Manganoxydul kein grösserer Einfluss auf die Färbung zugesprochen werden, da ja der reine Manganthongranat, welcher künstlich von Gorgeu dargestellt wurde, in seiner Farbe nur wenig vom reinen Kalkthon- resp. Kalkeisengranat abweicht, und auch ein entfärbender Einfluss des Mangans, wie wir ihn an gewissen künstlichen Silikaten beobachten, in dem hier betrachteten Falle sehr fraglich erscheint.

Nachdem auch die Abwesenheit von selbst geringen Mengen von Titan durch die Analysen konstatiert wurde, bleibt nichts übrig, als die Färbung auf ein beigemengtes fremdes Pigment zurückzuführen, dessen Erkenntnis sich der chemischen Analyse entzieht. Solchen Pigmenten begegnen wir ja in vielen Mineralien,

ich erinnere hier nur an den Farbstoff im Fluorit, dessen organische Natur unzweifelhaft nachgewiesen ist. Ob wir es indessen in dem vorliegenden Falle auch mit einem organischen Körper zu thun haben, welcher als färbendes Prinzip auftritt, ist fraglich, es dürfte mit viel mehr Wahrscheinlichkeit dessen anorganische Natur anzunehmen sein. Bei den geringen Quantitäten von zur Verfügung stehender Substanz lässt sich der Lösung dieser Frage natürlich nicht näher treten.

Zum Schlusse noch einige Worte über die systematische Bezeichnung der hier besprochenen Granaten. Hintze stellt in seinem Handbuch der Mineralogie das Vorkommen von Achmatowsk zum Kalkeisengranat, während er die Varietät vom Alathale unter Kalkthongranat rubriziert, also bei seiner Einteilung Rücksicht auf das Vorherrschen des einen oder des anderen der Sesquioxyde nimmt. Einer solchen Unterscheidung, für welche gewisse praktische Gründe sprechen, wurde auch oben bei Zerlegung der in dieser Arbeit besprochenen Granaten in zwei Gruppen gefolgt. Allein es sprechen gegen eine solche Trennung auch wieder die Übereinstimmung, welche die betreffenden Varietäten in morphologischer und paragenetischer Beziehung aufweisen. Wir sahen oben, dass selbst weitgehende Schwankungen im Verhältnis der Sesquioxyde zu einander von keinem grossen Einfluss auf den Granat im Bezug auf Habitus, physikalische Eigenschaften und geologische Stellung sind. Selbst der Eintritt von Chromoxyd in das Molekül bewirkt, abgesehen von der naturgemäss eintretenden Färbung, keine allzu grossen Abweichungen (der Uwarowit zeigt in vielen Beziehungen, ich verweise nur auf seine optischen Eigenschaften und seine Bildungsweise, viel Analogie mit Grossular und Topazolith). Von viel weitgehenderer Bedeutung, namentlich von innigstem Zusammenhang mit der geologischen Stellung ist dagegen die Natur der am Aufbau des

Moleküls sich beteiligenden Monoxyde, resp. deren wechselndes Verhältnis zu einander. Nach dem Vorherrschen des einen oder des anderen derselben können wir, wenn wir von den titanhaltigen Melaniten absehen, welche eine gewisse Sonderstellung einnehmen, die sämtlichen Granatmineralien in zwei grosse Gruppen einteilen, die sich in mineralogischer wie geologischer Beziehung scharf unterscheiden, nämlich in die Eisenoxydul-, Manganoxydul- und Magnesiagranaten einerseits, sowie anderseits in die grosse Gruppe der Kalkgranaten. Zu letzteren zählen die in dieser Arbeit besprochenen Varietäten, deren Eigenschaften durch diese Zugehörigkeit vollständig präzisiert sind.

Vom Standpunkte der praktischen Mineralogie ist indessen eine weitere detaillierte Einteilung der zahlreichen Glieder, welche in der Gruppe der Kalkgranaten den als Grossular bezeichneten reinen Kalkthongranat mit dem reinen Kalkeisengranat dem Topazolith verbinden, wünschenswert. Hier dürfte es nun am Platze sein auf das Vorherrschen von Thonerde oder Eisenoxyd Rücksicht zu nehmen, wobei wir uns indessen wohl erinnern müssen, dass, wie schon des öfteren erwähnt, das Verhältnis der Sesquioxyde zu einander für die betreffenden Granatvarietäten in mineralogischer Beziehung nur von geringer Bedeutung ist, was bei der nahen Verwandtschaft der beiden Endglieder leicht erklärlich ist.

In den Handbüchern der Mineralogie ist es gebräuchlich geworden die hyazinthfarbenen Granaten, die, wie z. B. das Vorkommen von Ala zu den thonerdereicheren Arten zählen, mit dem von Hauy vorgeschlagenen Namen Hessonit zu bezeichnen, während für dunkler gefärbte Varietäten häufig die Bezeichnung Aplom Verwendung findet, wobei von der ursprünglichen Bedeutung dieses Wortes abgesehen wird. Diese Unterscheidung hat in erster Linie Bezug auf die Farbe. Da, wie

wir oben, namentlich an den beiden so verschiedenfarbigen aber chemisch fast identischen Granaten vom Rothenkopf sahen, die Farbe von den wesentlichen chemischen Bestandteilen unabhängig ist, so dürfte es sich empfehlen, wenn wir die einmal eingebürgten Namen Hessonit und Aplom beibehalten wollen, deren Begriffe zu erweitern resp. auf Varietäten, die sich hinsichtlich des Vorherrschens des einen oder des anderen der Sesquioxyde unterscheiden, zu übertragen und mit **Hessonit** die **thonerdereicheren**, mit **Aplom** dagegen die **eisenoxydreicheren** Arten zu bezeichen. Es sei hier indessen nochmals ausdrücklich betont, dass eine schärfere Grenze zwischen den eben besprochenen Arten nicht existiert, dass vielmehr ganz allmähliche Übergänge stattfinden, so dass es in den Fällen, in welchen im Granat Thonerde und Eisenoxyd sich ziemlich im Gleichgewicht befinden, vom freien Ermessen des Analytikers abhängt, die betreffende Varietät mit dem einen oder dem anderen Namen zu belegen. Derartige Zweifel könnten beseitigt werden durch einen einheitlichen Namen für die sämtlichen Übergangsglieder vom Grossular zum Topazolith und es würde sich hierzu vielleicht die Bezeichnung **Hessonit** empfehlen.